



TITLE:

価数揺動状態と異常磁性(金属間化合物の基礎磁性,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

糟谷, 忠雄

---

CITATION:

糟谷, 忠雄. 価数揺動状態と異常磁性(金属間化合物の基礎磁性,科研費研究会報告). 物性研究 1987, 48(1): A37-A38

ISSUE DATE:

1987-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92435>

RIGHT:

4 f 電子系の示す価数揺動状態は、局在系の示す局在性から遍歴性へのクロスオーバーを含む興味ある物性を示し、物性基礎論的見地からも多くの関心を集めている。最近では更に 5 f 電子系に興味の対象が広がり、更に 3 d 電子系へと繋がる広い領域が関与している。特に Ce 化合物を中心に実験理論研究が行なわれているので、以下 Ce 化合物を中心に現状を概観し、我々グループの寄与に付いても簡単にふれる。

① vF 領域の物質、 $\alpha$ -Ce, CeN 等。価数揺動を表わす最も基本的なエネルギースケールとして近藤温度  $T_K$  があるが、それが千度のオーダーになると常温以下の通常の物性はあたかも 4 f 電子のいない Ce 四価のノーマル物質かの如く振舞う。しかしながら中性子、(逆) 光電子分光等の高エネルギー励起現象をみれば明らかに  $T_K$  に対応した価数揺動の特徴が現れる。但し次の  $T_K$  の小さい近藤領域とは多くの相異点があり、むしろバンド寄りに属すると思われることからこれを valence fluctuation 領域と呼ぶ。5 f, 3 d へのつながりという意味で重要である。

② 近藤領域の normal heavy fermion,  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_6$  等。  $T_K$  が 100K より小さい領域を近藤領域と呼ぶ。特に  $T_K$  が 10K 以下になると低温のコヒーレント領域で通常の千倍以上に達する重い電子的振舞いがみられる。通常この様な重い電子は他種相互作用により各種相転移を起こして異常現象を発現するが、一部に何の相転移も起こさずにノーマルフェルミ流体状態に留まっているものがあり、以下の相転移を起こす物質群に対するプロトタイプとしての重要性がある。明らかに各種フラクチュエーションが強く現れており、vF 領域と異なって簡単に  $T_K$  でスケールされるものではない。

③ ヘビーフェルミオン超伝導。  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{UPt}_3$ ,  $\text{UBe}_{13}$ 。vF 領域のフェルミオン (中程度の重さも含めて) のうち一部は超伝導転移を起こすが、特に通常の超伝導と異なる所はない。しかしながらヘビーフェルミオンに発現する超伝導は異常であり、通常の s-波超伝導とは異なると思われ精力的な研究が行なわれている。強い各種フラクチュエーションの存在が重要な原因と思われる。なお  $\text{UBe}_{13}$  は近藤的特徴を持ったヘビーフェルミオンであるが光電子分光は明らかに 4 f 系と異なる。  $\text{UPt}_3$  はむしろバンド的フェルミオンの振舞いを示し、それは最近のドハースの観測結果と一致する。

④ ギャップの発現 ( $\text{CePd}_3$  合金)  $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{InSe}$ 。簡単な伝導バンドを用いてヘビーフェルミオンを計算すると簡単な近似ではフェルミ面近傍に c-f 混成によるギャップが発生する。しかしながら Ce 化合物ではその様な明瞭なギャップを示すものは見出されておらず、理論の当否が問われている。最近笠谷により  $\text{CePd}_{3-x}\text{Cu}_x$  ( $x \sim 0.03 \sim 0.1$ ) においてギャップが生じている可能性が示されたが更に詳しい実験が必要である。笠谷、伊賀により見出された  $\text{YbB}_{12}$  は最も典型的なギャップを生ずるヘビーフェルミオン系である。但しバンドは理論的には c-f mixing ではギャップを生じない型であり、槽谷により提唱されているウィグナー結晶化の可能性の方が大きいと思われる。  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{InSe}$  は以前から知られている例であり、  $\text{SmB}_6$  は笠谷により最も詳しく調べられている。これらは近藤型ヘビーフェルミオンとは異なっていると思われる。

⑤ 通常型ヘビーフェルミオンの磁性。  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{CeIn}_3$  等。多くの近藤型ヘビーフェルミオンは低温で磁気相転移を示す。その原因として種々の磁気相互作用が考えられるが、通常の希土類磁性体に於けると同様 d-f 原子内クローン交換作用によって起こっていると思われるものを通常型磁性と呼ぶ。但し近藤効果と競合、共存しているため通常とは異なった異常磁性が見られる。その意味では我々により詳しく調べられた  $\text{CeB}_6$  が最も典型的な例であり、今だにその整列の本質は完全には理解され

ていない。低温ではヘビーフェルミオン（近藤効果）がマグノンを抑えて顔を出す。なおCeに於ては四重極相互作用の方が交換相互作用よりも強く、CeB<sub>6</sub>に於ても先ず四重極オーダーが現れる。

⑥ c-f混成型磁性、CeSb, CeBi等。c-f混成相互作用が近藤型intrasite効果からintersite相互作用型ヘクロスオーバーすることによって発現する磁性であり、従来型と思われるCeAs, CePとは全く異なる特性を有し、特にその相図の複雑さは悪魔の階段型を含んで最も顕著である。なおこれらは5d伝導帯とpバレンス帯が僅かにオーバーラップした半金属であり、対称性が非常に明瞭で酒井、竹ヶ原、高橋等による詳細な系統的理論計算が行なわれており、実験との良い一致が得られている。なお相互作用は通常のスピン交換型（Heisenberg型）ではなくて対称性交換型となる。

⑦ 4fバンド型異常磁性、CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>等。4f型に於てはc-f混成が最も重要な混成でf-f混成は一般に無視できる。しかしながら一部化合物に於てはCe-Ce間距離が異常に短くなって直接f-f混成が重要になる場合があり、5f系へのつながりという点からも重要な興味ある系である。この意味で最近急速に注目を集めている

CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>はその典型的な例であり、笠谷による単結晶作成の成功と竹ヶ原、小林による理論計算はこの系の研究の推進に大きな寄与をしている。室温以上に於けるかなり大きなT<sub>K</sub>を持った高濃度近藤系が、結晶場分裂基底状態の占有率の増大と共に急速に4fバンド型に変化しT<sub>c</sub>=112KというCe化合物としては異常に大いなる強磁性転移温度を示す。これには異常d-fスクリーニング効果も重要な効果を持つ。

⑧ 低電子濃度高濃度近藤系の異常、CeSb, Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>, Sm<sub>3</sub>X<sub>4</sub>等。近藤効果は伝導電子のフェルミ準位異常発散効果の一種であり、1K以上のT<sub>K</sub>を与えるためにはかなりのフェルミ準位上での伝導電子状態密度を必要とする。特に高濃度近藤系に於てはこの要請は重要と考えられる。しかしながら前出CeSbに於てはn<sub>e</sub>~0.03/Ce程度にも拘わらず大きなT<sub>K</sub>~30Kを有しかつ立派な近藤格子を形成する。この原因の一部としてd-fスクリーニングのダイナミカル効果（槽谷、竹茂）や近藤間相互作用効果（金、倉本）等があるが未だ不明な点が多い。CeSbの異常磁性の原因の一端はn<sub>e</sub>の小さいことによる非線形効果がある。これを更に極端にした例が最近落合、鈴木により見出されたYb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>であり、n<sub>e</sub>は更に一桁以上小さいが顕著な、しかしかなり歪んだ近藤格子効果を示す。これを更に極端にすればバンドギャップが発生しているが、4fレベルは伝導帯の底近くに存在し、4fレベル内で価数揺動の起こる可能性が生ずる。その典型例がSm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Sm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>等であり、IBMや我々グループの研究があるがその基底状態近傍の状態の本質は未だ不明である。一般にSm化合物の示す価数揺動はCe系とかなり異なっており、近藤型は現れ難くてSmB<sub>6</sub>に代表されるハバードバンド的small polaron状態が現れ易い。Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>も同様な立場で眺めることが必要と思われる。これを更に広げればCeO<sub>2</sub>の様な典型的イオン結晶に於けるCe四価にも価数揺動、或は拡張された近藤効果をみることが出来る。何れにせよ4f系に於て典型的にみられる価数揺動の概念はかなり広い拡張可能な概念であり、4fから5dを経て3dに至る広い領域で有用と思われる。

5f系に迄対称を広げれば更に多くの多彩な現象、異常磁性が現れる。例えば我々の取扱っているプニクタイト及びカルコゲナイド系に於ても多くのヘビーフェルミオンと異常磁性の共存例があり、その理解は未だ不十分である。世界的には急速に研究の進んでいる領域であり、日本の出遅れが懸念される。なお以上あげた我々の実験研究は以下のグループとの協同研究である。毛利、小松原、佐々木、安岡、物性研SOR、伊達、藤村、遠藤（旧石川）、旧佐川、大塚。